



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

(II) 859369

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ству -

(22) Заявлено 15.01.80 (21) 28.70428/23-04

(51) М. Кл.³

С 07 Е 9/146
С 07 Е 9/15

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 30.08.81. Бюллетень № 32

Дата опубликования описания 30.08.81.

(53) УДК 547.26'1
.07(088.1)

(72) Авторы
изобретения

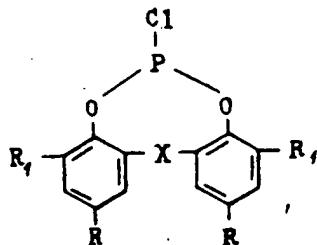
П.В. Вершинин, Ю.П. Вершинин, В.В. Позднев
П.А. Кирпичников и В.Х. Кадырова

(71) Заявитель

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ АРИЛХЛОРФОСФИТОВ

1

Изобретение относится к химии фосфороганических соединений, а именно к способу получения циклических арилхлорфосфитов общей формулы



где R - метил или трет.бутил;
R₁ - трет.бутил, α-метилцикло-
гексил или β-метилбензил;
X - метилен или сера,
которые могут быть использованы для
синтеза циклических эфиров фосфори-
стой кислоты, а также в качестве эф-
фективных стабилизаторов полимерных
материалов.

Известен способ получения циклических арилхлорфосфитов взаимодействием соответствующего бисфенола с металлическим натрием в среде толуола с последующим взаимодействием полученного бисфенолята натрия с треххлористым фосфором [1].

2

Недостатком данного способа является многостадийность и большая продолжительность процесса (~60 ч).

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому является способ получения циклических арилхлорфосфитов взаимодействием бисфенола с треххлористым фосфором в среде органического растворителя при 80-175°C [2].

К недостаткам данного способа относится большая продолжительность процесса (4-6 ч).

Цель изобретения - сокращение продолжительности процесса.

Поставленная цель достигается тем что в способе получения циклических арилхлорфосфитов приведенной общей формулы взаимодействием бисфенола с треххлористым фосфором в среде органического растворителя при повышенной температуре, процесс ведут в присутствии соли четвертичного аммониевого основания, взятой в количестве 0,2-0,5% от веса бисфенола, при 100-125°C.

Выход целевого продукта 93-100%, продолжительность процесса 1,5-2 ч.

В качестве солей четвертичного аммониевого основания используют три

5

10

15

20

25

30

этилбензиламмония Бельдена и Гарризтиламмоний бромистый или хлористый, или фосфиттриэтиламмоний хлористый.

Проведение процесса в присутствии катализатора позволяет сократить продолжительность процесса в 2-4 раза. 5

П р и м е р 1. 2,2'-метиленбис-(4-метил-6-трет.бутилфенил)хлорfosfit.

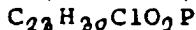
В реактор, снабженный обратным холодильником, соединенным с ловушкой, охлаждаемой смесью сухого льда с ацетоном, и системой поглощения кислых паров, мешалкой, термометром, вносят 102,2 г (0,3 г-моль) 2,2-метиленбис-(4-метил-6-трет.бутилфенола), 0,5 г триэтилбензиламмония хлористого, приливают раствор 43,5 г (0,316 г-моль) свежеперегнанного треххлористого фосфора в 100 мл гептана.

Реакционную массу подогревают при перемешивании на масляной бане, при достижении 35°C наблюдают усиливающееся с повышением температуры выделение HCl-газа, выдерживают 30 мин при 104-110°C и слабом токе флегмы и отключают подогрев. Из ловушки отбирают 1,5-2 мл растворителя, а из системы поглощения газов извлекают 77,5 г 27,5%-ной соляной кислоты.

Кислота не содержит фосфора. В реакционную массу вводят 100 мл гептана, охлаждают и при достижении 30-36°C наблюдают кристаллизацию.

Супензию охлаждают до -10°C, кристаллы отфильтровывают, промывают 50 мл охлажденного гептана и сушат до постоянного веса. Получают 114 г хлорfosfita (93,8%), т. пл. 160-162°C.

Найдено, %: P 7,54; Cl 8,75



Вычислено, %: P 7,66; Cl 8,77.

Источник отпаривают во вращающемся испарителе до 125°/10 мм. Получают 7 г кристаллов с т.пл. 150°C. Содержание, %: Cl 8,55; P 7,8. После перекристаллизации из гептана т. пл. 156°C. Суммарный выход 98%.

П р и м е р 2. В реактор установки примера 1 вносят 0,405 г 2,2-метиленбис-(4-метил-6-трет.бутилфенил)хлорfosfita, 0,101 г триэтиламина, приливают 100 мл гептана, перемешивают 1-3 мин и к полученному 2,2'-метиленбис-(4-метил-6-трет.бутилфенил)fosfиту триэтиламмония хлористого добавляют 102,2 г (0,3 г-моль) 2,2-метиленбис-(4-метил-6-трет.бутилфенола) и 43,5 г (0,316 г-моль) трихлорида фосфора. Далее поступают как указано в примере 1 и выделяют 114,2 г (94%) хлорfosfita, а с учетом выделения его из маточника общий выход составляет 98%, т. пл. 160-162°C.

П р и м е р 3. 2,2'-тиобис-(4-метил-6-трет.бутилфенил)хлорfosfit.

Супензию смеси 107,6 г (0,3 г-моль) 2,2'-тиобис(4-метил-6-трет.бутилфенола), 0,3 г тетраэтиламмония бромистого, 43,5 г (0,316 г-моль) трихлорида фосфора и 100 мл гептана обрабатывают как указано в примере 1, выделяя 123 г (общий выход 96%) белого кристаллического порошка с т. пл. 168-170°C.

Найдено, %: P 7,32; S 7,53; Cl 8,36



Вычислено, %: P 7,32; S 7,56; Cl 8,37.

П р и м е р 4. В реактор с остатками хлорfosfita, полученного по примеру 3, добавляют 0,15 мл триэтиламина и 100 мл гептана, далее последовательно загружают остальные компоненты синтеза в количествах, указанных в примере 3, реакционную массу обрабатывают как указано в примере 1 и выделяют хлорfosfит с выходом 95-96%, т.пл. 168-170°C.

П р и м е р 5. 2,2'-тиобис-(4-трет.бутил-6-4-метилбензилфенил)-хлорfosfit.

Супензию 107,7 г (0,2 г-моль) 2,2'-тиобис-(4-трет.бутил-6-4-метилбензилфенола), 0,2 г бензилтриэтиламмония хлористого, 28,3 г (0,206 г-моль) трихлорида фосфора в 100 мл гептана нагревают в условиях примера 1 до 125°C, выдерживают 15 мин, декантируют в колбу роторного испарителя от осадка катализатора, растворитель отпаривают до 150°C. Получают 120 г слабо-желтого прозрачного стеклообразного плава, хорошо растирающегося в ступке до бесцветного порошка с т. пл. 65°C. Выход 100%.

Найдено, %: P 5,12; S 5,25; Cl 5,82
C₃₆H₄₀ClO₂PS

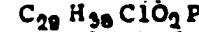
Вычислено, %: P 5,14; S 5,3; Cl 5,85.

П р и м е р 6. 2,2'-метиленбис-(4-метил-6-4-метилциклогексилфенил)хлорfosfit.

К 84,13 г (0,2 г-моль) 2,2-метиленбис-(4-метил-6-4-метилциклогексилфенола) в 130 мл ²-октана добавляют 0,4 г триэтилбензиламмония хлористого и 30,25 г (0,22 г-моль) трихлорида фосфора.

Реакционную массу нагревают в условиях примера 1 до 125°C, выдерживают 30 мин при этой температуре, охлаждают до 80-100°, вводят 50 мл октана и охлаждают до -150°C. После отпарки растворителя из маточника до 150°C/5 мм получают 14 г плава, из которого дополнительно выделяют 7 г кристаллического порошка с т. пл. 140° и содержанием хлора 7,32%. Суммарный выход 93%.

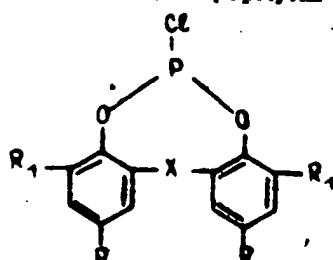
Найдено, %: P 6,40; Cl 7,32



Вычислено, %: P 6,38; Cl 7,32.

Формула изобретения

Способ получения циклических арил-хлорфосфитов общей формулы



где R - метил или трет.бутил;
R₁ - трет.бутил, α -метилциклогексил или α -метилбензил;
X - метилен или сера,

взаимодействием бисфенола с треххлористым фосфором в среде органического растворителя при повышенной температуре, о т л и ч а ю щ и я с я что, с целью сокращения продолжительности процесса, его ведут в присутствии соли четвертичного аммониевого основания, взятой в количестве 0,2-0,5% от веса бисфенола, при 100-125°C.

- Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:
1. Патент США № 3297631, кл. 260-45.95, опублик. 1965.
 2. Авторское свидетельство СССР по заявке № 2707805, кл. С 07 F 9 04.01.79 (прототип).

Редактор В. Петрам

Составитель Р. Иванчикова

Техред Ж. Кастелевич

Корректор Г. Назарова

Заказ 7466/39

Тираж 397

Подписьное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Х-35, Раушская наб., д. 4/5

СССР

Подписьное

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4

Polyglot Language Service

Translations From & Into Any Language

393 7th Avenue, Suite 201

San Francisco, CA 94118, USA

Tel: (415) 387-0290

FAX: (415) 387-5528



UNION OF SOVIET (11) 859369
SOCIALIST REPUBLICS (51) International classifi-
USSR STATE COMMITTEE cation C 07 F 9/146
FOR INVENTIONS AND C 07 F 9/15
DISCOVERIES (53) UDC 547.26
118.07(088.8)

DESCRIPTION OF INVENTION FOR AUTHORSHIP CERTIFICATE

(61) Supplemental to Authorship Certificate: —

(22) Filed: January 15, 1980 (21) 2870428/23-04

with Application No. — attached

(23) Priority: —

Published August 30, 1981 Bulletin No. 32

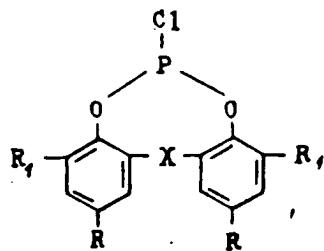
Date of publication of description: August 30, 1981

(72) Inventors: P. V. Vershinin, Yu. P. Vershinin, V. V. Pozdnev, P. A. Kirpichnikov, and V. Kh. Kadyrova

(71) Applicant:

(54) METHOD OF PRODUCING CYCLIC ARYL CHLOROPHOSPHITES

The invention relates to the chemistry of organophosphorus compounds, and specifically to a method of producing cyclic aryl chlorophosphites having the general formula



where R is a methyl or tert butyl; R₁ is a tert butyl, α -methylcyclohexyl, or α -methylbenzyl; and X is methylene or sulfur, which compounds can be used to synthesize cyclic phosphites, and as effective stabilizers of polymeric materials.

A method is known for producing cyclic aryl chlorophosphites by reacting an appropriate bisphenol with metallic sodium in a toluene medium, followed by reaction of the product sodium bisphenolate with phosphorus trichloride [1].

A shortcoming of the prior-art method is the multistep nature and long duration of the process (~60 hr).

A method of producing cyclic aryl chlorophosphites by reacting bisphenol with phosphorus trichloride in a medium of organic solvent at 80–175°C [2] is the method closest in technical essence and attainable result to the proposed method.

The shortcomings of that method include the long duration of the process (4–6 hr).

The object of the invention is to shorten the duration of the process.

This object is attained by virtue of the fact that in the method of producing cyclic aryl chlorophosphites of the indicated general formula by reacting bisphenol with phosphorus trichloride in a medium of organic solvent at elevated temperature,

the process is carried out in the presence of a salt of a quaternary ammonium base, used in a quantity of 0.2–0.5% of the weight of bisphenol, at 100–125° C.

The yield of the end product is 93–100%, and the duration of the process is 1.5–2 hr.

Triethylbenzyl ammonium chloride, tetraethylammonium bromide or chloride, or phosphite triethylammonium chloride are used as salts of a quaternary ammonium base.

Carrying out the process in the presence of a catalyst makes it possible to shorten its duration by a factor of 2–4.

Example 1. 2,2'-methylenebis-(4-methyl-6-tert-butylphenyl)chlorophosphite.

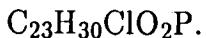
To a reactor equipped with a reflux condenser connected to a trap which is cooled by a mixture of dry ice and acetone and with an acid-vapor absorption system, a mixer, and a thermometer are added 102.2 g (0.3 mol) of 2,2-methylenebis-(4-methyl-6-tert-butylphenol) and 0.5 g of triethylbenzyl ammonium chloride; then a solution of 43.5 g (0.316 mol) of freshly distilled phosphorus trichloride in 100 ml of heptane is poured in.

The reaction mass is heated as it is agitated on an oil bath; when a temperature of 35° C is reached, liberation of gaseous HCl, which intensifies with increasing temperature, is observed. [The mass] is held for 30 min at 104–110° C with weak reflux, and heating is turned off. Some 1.5–2 ml of solvent is collected from the trap, and 77.5 g of 27.5% hydrochloric acid is extracted from the gas-absorption system.

The acid contains no phosphorus. Some 100 ml of heptane is added to the reaction mass, [the product] is cooled, and crystallization is observed when a temperature of 30–36° C is reached.

The suspension is cooled to -10°C , the crystals are filtered off, washed with 50 ml of chilled heptane, and dried to constant weight. What is obtained is 114 g of chlorophosphite (93.8%) with a melting point of $160\text{--}162^{\circ}\text{C}$.

Found (%): P 7.54, Cl 8.75.



Calculated (%): P 7.66, Cl 8.77.

The source is steamed in a rotary evaporator to $125^{\circ}\text{C}/10$ mm. The product is 7 g of crystals with $T_{\text{melt}} = 150^{\circ}\text{C}$. Content (%): Cl 8.55, P 7.8. After recrystallization from heptane, the melting point is 156°C . The ultimate yield is 98%.

Example 2. Some 0.405 g of 2,2-methylenebis-(4-methyl-6-tert-butylphenyl)-chlorophosphite and 0.101 g of triethylamine are added to the reactor of an apparatus as in Example 1; then 100 ml of heptane is poured in, [the product] is mixed for 1–3 min, and 102.2 g (0.3 mol) of 2,2-methylenebis-(4-methyl-6-tert-butylphenol) and 43.5 g (0.316 mol) of phosphorus trichloride are added to the resultant 2,2'-methylenebis(4-methyl-6-tert-butylphenyl). Then one proceeds as indicated in Example 1, and 114.2 g (94%) of chlorophosphite is obtained; with consideration for its precipitation from the mother liquor, the ultimate yield is 98%, [and the product's] melting point is $160\text{--}162^{\circ}\text{C}$.

Example 3. 2,2'-thiobis-(4-methyl-6-tert-butylphenyl)chlorophosphite

A suspension of a mixture of 107.6 g (0.3 mol) of 2,2'-thiobis-(4-methyl-6-tert-butylphenol), 0.3 g of tetraethylammonium bromide, 43.5 g (0.316 mol) of phosphorus trichloride, and 100 ml of heptane is treated as indicated in Example 1, to precipitate 123 g (an ultimate yield of 96%) of white crystalline powder with a melting point of $168\text{--}170^{\circ}\text{C}$.

Found (%): P 7.32, S 7.53, Cl 8.36.



Calculated (%): P 7.32, S 7.56, Cl 8.37.

Example 4. Some 0.15 ml of triethylamine and 100 ml of heptane are added to a reactor containing residues of chlorophosphite obtained as in Example 3. Then the other components for synthesis are successively added in the quantities indicated in Example 3, the reaction mass is treated as in Example 1, and chlorophosphite with a yield of 95–96% and a melting point of 168–170° C is precipitated.

Example 5. 2,2'-thiobis-(4-tert-butyl-6- α -methylbenzylphenyl)-chlorophosphite.

A suspension of 107.7 g (0.2 mol) of 2,2-thiobis-(4-tert-butyl-6- α -methylbenzylphenol), 0.2 g of benzyltriethyl ammonium chloride, and 28.3 g (0.206 mol) of phosphorus trichloride in 100 ml of heptane is heated to 125 °C under the conditions of Example 1, is held for 15 min, and is decanted into the flask of a rotary evaporator from the precipitate of the catalyst. The solvent is steamed to 150° C. What is obtained is 120 g of pale-yellow transparent vitreous fusion cake which grinds down in a mortar to a colorless powder with a melting point of 65° C. The yield is 100%.

Found (%): P 5.12, S 5.25, Cl 5.82.

C36H40ClO2PS.

Calculated (%): P 5.14, S 5.3, Cl 5.85.

Example 6. 2,2'-methylenebis-(4-methyl-6- α -methylcyclohexylphenyl)chlorophosphite.

To 84.13 g (0.2 mol) of 2,2-methylenebis-(4-methyl-6- α -methylcyclohexylphenol) in 130 ml of *o*-octane¹ are added 0.4 g of triethylbenzyl ammonium chloride and 30.25 g (0.22 mol) of phosphorus trichloride.

¹Translator's note: the prefix to "octane" is unclear in the text. An "o" appears to have been entered above the hyphen by hand; the character to the left of the hyphen also appears hand-drawn.

The reaction mass is heated to 125°C under the conditions of Example 1, held for 30 min at this temperature, and cooled to 80–100°. Some 50 ml of octane is added, and [the product] is cooled to –150°C. After the solvent is stripped out of the mother liquor to 150°C/5 mm, 14 g of fusion cake is obtained, from which 7 g of a crystalline powder with a melting point of 140°C and a chlorine content of 7.32.% additionally is precipitated. The ultimate yield is 93%.

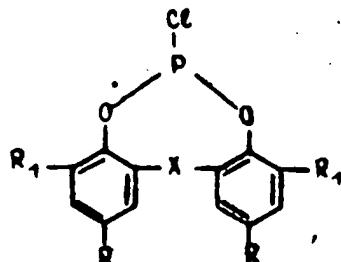
Found (%): P 6.40, Cl 7.32.

C₂₉H₃₈ClO₂P.

Calculated (%): P 6.38, Cl 7.32.

Claims

A method of producing cyclic aryl chlorophosphites having the general formula



where R is a methyl or tert butyl, R₁ is a tert butyl, α -methylcyclohexyl, or α -methylbenzyl, and X is methylene or sulfur by reacting bisphenol with phosphorus trichloride in a medium of organic solvent at elevated temperature, the method being distinctive in that in order to reduce the duration of the process, it is carried out at 100–125°C in the presence of a salt of a quaternary ammonium base taken in a quantity of 0.2–0.5% of the weight of the bisphenol.

Information Sources Taken Into Account in the Expert Examination

1. US Patent No. 3,297,631, classification 260-45.95, published 1965.
2. Soviet Authorship Certificate under Application No. 2,707,805, classification C 07 F 9/ January 4, 1979 (the prior art).